Composition for an organic coating used as lacquer, film or primer for coil coating process, contains boron carbide, silicon carbide or a transition element or lanthanide compound

Publication number: DE10058018

Publication date: 2002-05-29

Inventor: MARTEN ANITA (DE)

Applicant: DAIMLER CHRYSLER AG (DE)

Classification:

- International: C08K3/14: C09D5/00: C09D5/24: C09D5/46: C08K3/00:

C09D5/00; C09D5/24; C09D5/46; (IPC1-7): C09D5/08; C08K3/08; C08K3/34; C08K3/38; C09D5/24; C09D5/46;

C23F15/00

- European: C08K3/14; C09D5/00B; C09D5/24 Application number: DF20001058018 20001123

Priority number(s): DE20001058018 20001123

Also published as:

園 US7022175 (B2) 図 US2002088373 (A1)

Report a data error here

### Abstract of DE10058018

Composition for an organic coating contains particles of boron carbide and/or silicon carbide and/or a compound of transition elements and/or lanthanides. The electrical conductivity in the metal region (sigma) is 100-10,000,000 /Oh m.cm.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# **® Offenlegungsschrift** ® DE 100 58 018 A 1

(f) Int. Cl.7: C 09 D 5/08

C 09 D 5/46 C 09 D 5/24 C 08 K 3/38 C 08 K 3/34



DEUTSCHES

- Aktenzeichen: Anmeldetag:
- 100 58 018.1 23, 11, 2000 29. 5.2002
- (8) Offenlegungstag: PATENT: UND MARKENAMT

C 08 K 3/08 C 23 F 15/00

(7) Anmelder:

DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

(2) Erfinder:

Marten, Anita, Dipl.-Ing. (FH), 89134 Blaustein, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(A) Ausgangsmenge für eine spätere organische Beschichtung

Die Erfindung betrifft ein Ausgangsgemenge für eine spätere organische Beschichtung wie Lacke, Folien, Grundierungen oder dal. inbesondere für ein coil-Coating-Verfahren, bei dem das Ausgangsgemenge auf ein Sübstrat, bevorzugt ein Bandblech, aufgetragen und dieses dadurch vorbeschichtet wird. Das Ausgangsgemenge weist als Zusatzpartikel Borcarbid und/oder Siliziumcarbid und/ oder Verbindungen von Übergangselementen oder Lanthaniden auf, deren elektrische Leitfähigkeit im metallischen Bereich ( $\sigma > 10^2$  1/ $\Omega$ cm und  $< 10^7$  1/ $\Omega$ cm) angeordnet ist, wobei die Zusatzpartikel bei der späteren Beschichtung zumindest in einer Raumrichtung eine durchgehende körperliche Verbindung aufweisen.

#### Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Ausgangsgemenge für eine spätere organische Beschichtung gemäß dem Oberbegriff des Anspruch 1, wie sie bspw. aus der gattungsbildend zugrundegelegten DE 197 48 764 A1 als bekannt hervorgeht.

kannt nervogent.

(9002) Aus der zugrundegelegten DE 197 48 764 A1 ist
ein Ausgangsgemenge zur Herstellung von schweißbaren
organischen Coll Coatings bekannt. Das Ausgangsgemenge 10
weist neben den normalen organischen Bestandteilen, die
später unter Ausbärtung unfdoder gegenseitiger Vernetzung
die Matrix der Beschichtung bilden, als Zusatzpigmente in
Mengen zwischen 40 und 70% zilks und/oder Auminium
und/oder Graphit und/oder Molybdindisufild und/oder Ruß 15
und/oder Bischopsphild auf. Die Zusatzpigmend einen
zumindest z. T. zur Verbesserung bzw. zur Implementierung
einer elektrischen Leiffähigkeit des Ausgangsgemenges,
wodurch mit diesem Ausgangsgemenge ein Coil-CoatingVerfahren erst ermöglicht ist.

[6003] Bei diesem insbesondere in der metallverærbeitenden Industris erwendette Verfahren wird das Ausgangsgemenge auf ein Substrat, bevorzugt ein Bandbisch, aufgetragen und ausgehärtet, wodurch dann dieses vorbeschichtet
wird. Dadurch sind bspw. im Automobilbau Einsparung vor 29
Verfahrens und Reinigungsschritten möglich, das esich bei
der Beschichtung um einen Korrosionsschutzprimer hansten der Stenschichtung um einen Korrosionsschutzprimer hansten der Stenschichtung und einen Korrosionsschutzprimer hansten der Stenschichtung Bescheitungstrate handen der Stenschichtung Heisen der Stenschichtung Heisen der Stenschichtung Heisen der Stenschichtung Heisen der Verfahren wie
Schweißen, Kleben, Nieuen, Bördein gefügt und anschliBend das gefügte Teil, beispielsweise eine Fahrzeugkarosse
oder Teile davon der weiteren Beschichtung zugeführt. 3

[004] Allerdings muß bei einem Ausgangsgemenge gemäter DE 19748 764 Al in Kauf genommen werden, daß der Zusatz von Eisenhoetspild die Gefahr der Phosphanenwicklung (PHs), mit nicht unerheblicher Toxizität, im Falle von Hydrolyse und Verbrennung in sich trägt und Eisenphosphid zudem ein nicht unerheblicher Gestehungspreis zugecorden wird. Ferner besehb hei der Verwendung von umwelfreundlichem Wasser als Lösungsmittel stets die Gefahr einer Hydrolyse.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, das vorbekannte 45 Ausgangsgemenge dahingehend weiterzuentwickeln, daß bei einem Coil Coating Verfahren ein währig basierendes oder zumindest wasserhaltiges Bindemittelsystems verwendet werden kann.

[0006] Die Aufgabe wird durch ein Ausgangsgemenge 50 mil dem Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst, Durch die zumit des Weiterse Ersetzung der aus der gatungsbildenden Schrift bekannten Zusatzpigmente durch die beanspruchten Zusatzpartikel sind die oben genannten Nachteile zumindest syeringert und insbesondere beseitigt.

[0007] Ferner sind die beanspruchten Zusatzpartikel tonikologisch weniger bedenklich und weisen auch ein deutlich stabilenes und damit besseres, meistens sogar metallisches Leitfähigkeits verhalten auf. Bei einigen der beanspruchten Zusatzpartikel ist die gleichzeitiger Anwesenheit eines unedlen Metalls, insbesondere Zink, für die Einstellung der Korrosionsschlütenden Eigenschlarten der späteren aus dem erfindungsgemäßen Ausgangsgenenge hergestellten Beschichtung von Vorteil, bei andreen aber auch entherhich, um sowohl bezüglich decktrischen Leitvermögen als auch de bezüglich korrosionsschlütznder Wirkung zu den geforderten bzw. zumindest vergleichbaren Resultaten zu gelangen.

[0008] Des weiteren entwickeln sich beim Schweißen eines mit dem erfindungsgemäßen Ausgangsgennenge beschichteten Bleches keinerlei toxischen Gase wie bei der bekannten Verwendung von Phosphiden.

[0009] Für die Zusatzpartikel kommen neben den Verbiungen Borcanbid und Siliziumnezbid für den hier vorliegenden Anwendungsbereich die Übergangselemente Eisen, Mangan, Zitkon, Titan, Vanadium, Wolfran, und Molybedin und beispielsweise das Element Cer als Vertreter der Lathareithe, in verschiedenen, bevorzugt niederen Oxidationsstufen, in verschiedenen Verbindungen, die bevorzugt Oxide, Silicidek, Carbide und Bordei sind, in Frage.

[6010] Viele dieser Verbindungen tetera auch als leitshige Mischwerhuldungen (viez, B. Einstillansvold) ober gemischt in verschiedenen Oxidationsstufen auf (z. B. Feq.Q.). Außerdem können vorteillahne Mischaugen der genannten Verbindungen untereinander und/oder vorteillahn Mischungen in Einstyller eingesetzt werden. Zink bietet neben elektrischem Leitvermögen in Bezug auf Korrosionangriff urzsätzlich kattodischen Schutz bereits bei relativ geringen Zusätzmengen und ist relativ preiswert, weist aber auch die voreenannten Nachteile auf.

10011 Einige der genannten Verbindungen weisen sogar 5 ein herausragend gutes Leitvermögen im metallischen Bereich auf, selbst noch bei Partikelgrößen im Bereich von oder kleiner 1 µm, eingebettet in eine nichtleitende, beipielsweise Polymermatrix, solange die Perktolän der leitenden Partikel untereinander gew\u00fchriebstet oder die Beoshichtung bei Partikelgrößen im Bereich der angestrebten Schichtdicke zumindest in einer Richtung mit dem Tr\u00e4ger elektrisch durerberbunden ist.

[0012] Allgemein muß ein relativ hoher Anteil an Zustrapartikeln zugesetzt werden, wenn die Perkolation der Zusatzpartikel in der fertigen Beschichtung gewährleistet sein soll, dreinterungsmäßig liegt der Anteil Bindemittel zu Zusatzpartikeln beispielsweise im Bereich von 1:2 oder 1:3, wobei diese Zahlenwerte sehr durch Dichte und Partikelgröße der eingesetzten Zusatzpartikel oder der Partikelmischung, aber auch stark durch das Bindemittel beeinflußt

[0013] Ein negativer Einfluß, vergleichbar der Oxidausbildung bei den unedleren metallischen Leitern, der zu hohen Übergangswiderständen und schwer kontrollierbaren Leitwertschwankungen führt, ist bei den elektrisch leitenden Verbindungen vorteilhaft nicht zu beobachten. Für eine gleichmäßige Beschichtung müssen die Zusatzpartikel jedoch gut in das Bindemittel eingearbeitet werden, d. h. es wird eine weitgehend vollständige Umhüllung der Zusatzpartikeln mit Lackharz angestrebt, wobei das Bindemittel im allgemeinen einen hochohmigen Charakter aufweist, was zwangsläufig immer mit einem generell deutlich niedriger liegenden Leitvermögen der Beschichtung in Vergleich zur Leitfähigkeit der Zusatzpartikel alleine einher geht. Hieraus resultiert der Wunsch nach einem möglichst hohen elektrischen Leitvermögen der eingesetzten Zusatzpartikel, da sich diese Eigenschaft direkt günstig auf die Realisierbarkeit von hochleitfähigen und damit z. B. schweißbaren Beschichtungen auswirkt. Da der elektrische Widerstand in bekannter Weise mit ansteigender Schichtdicke zunimmt, ebenso bei Beschichtungen, werden letztendlich durch Verwendung von hochleitfähigen Zusatzpartikeln größere Schichtdicken als bisher bei einem vorgegebenen Widerstandsmaximalgrenzwert realisierbar. Die Möglichkeit, die Schichtdicke zu erhöhen, kann sich dann beispielsweise günstig auf den mit der Beschichtung erzielbaren Korrosionsschutz oder als Einsparmöglichkeit bei anderen Verfahrensschritten auswir-

[0014] Entsprechend kann sich günstig auswirken, wenn das verwendete Bindemittel nicht hochohmig-isolierend sondern eine elektrische Eigenleitfähigkeit aufweist.

[0015] Geringe Partikelgrößen führen zu einer größeren Anzahl an Kontaktstellen bei der Perkolation und im Ver- 15 gleich zu größeren Partikelgrößen zu einem höheren elektrischen Widerstand der fertigen Beschichtung. Da andererseits die Partikelgröße maximal im Bereich der angestrebten Schichtdicke liegen kann und, um ein Absetzen der Zusatzpartikel in der Beschichtungslösung zu vermeiden, tenden- 20 ziell eher niedrig eingestellt werden muß, liegt die mögliche Bandbreite der Partikelgröße auf der Hand. Auch hieraus resultiert großes Interesse an einem möglichst hohen elektrischen Leitvermögen der verwendeten Zusatzpartikel.

[0016] Weiterhin besteht tendenziell Interesse an Zusatz- 25 partikeln mit möglichst niedriger Dichte und damit höherem Volumen bei gleichen Gewichtsanteilen in der Beschichtungslösung. Perkolation findet dann früher statt, während ein Absetzen der Zusatzpartikel bei gleicher Partikelgröße dagegen vorteilhaft verzögert eintritt. Außerdem wird, ge- 30 wichtsmäßig, weniger an Zusatzpartikeln verarbeitet, was ökonomisch wie ökologisch einwirkt, sowohl auf Materialbeschaffung als auf das Gewicht der fertigen Beschichtung, was letztendlich vorteilhaft in das Gewicht der fertigen Karosse eingeht. Zusätzlich verschiebt sich das Gewichtsver- 35 hältnis Bindemittel zu Leitfähigkeitszusatzpartikeln entsprechend der Dichte und Partikelgröße der Zusatzpartikel zugunsten des Bindemittels.

[0017] Für die Karosserieproduktion ist gemäß Stand der Technik zum Widerstandsschweißen eine relativ hohe elek- 40 mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt. trische Leitfähigkeit der Beschichtung erforderlich, die, neben Gewährleistung des angestrebten Korrosionsschutzes, als Mindestanforderung für ein Coil Coating verstanden wird. Für andere Anwendungen, z B. Beschichtungen oder Teile kann dagegen ein geringeres elektrisches Leitvermö- 45 lak, (Firma Bakelite) gen ausreichend oder sogar erwünscht sein.

[0018] Weitere wichtige Kriterien sind die Umweltverträglichkeit, die Sicherstellung der chemischen Stabilität bei den jeweiligen Anwendungsbedingungen, ökonomische wie ökologische Betrachtungen und anderes. Alle die genannten 50 Anforderungen können vorteilhaft mit der vorliegenden Erfindung erreicht werden.

[0019] Die bisher eingesetzten Beschichtungslösungen für Coil Coating-Anwendungen arbeiten wahrscheinlich nur in Bindemittelsystemen die kaum wäßrig ausgestaltet sein 55 können. Zusätze wie Zink Aluminium oder Eisenphosphid wären sonst pH-abhängig der Hydrolyse, Oxidation oder anderen chemischen Angriffen ausgesetzt, denen sie sich schwerlich widersetzen könnten. Unter den beanspruchten Zusatzpartikeln befinden sich dagegen Stoffe, die auch mit 60 wäßriger oder wasserhaltiger Beschichtungslösung, die neutral, sauer oder alkalisch ausgestaltet sein kann, verträglich sind. Da sie chemisch sehr inert sind, werden sie auch im Falle eines Korrosionsangriffs nicht verändert, d. h. sie beeinflussen im Sinne von unterstützen kaum den Verlauf der 65 Korrosion, wirken vielleicht positiv ein, im Sinne einer Diffusionsbarriere. Als Bindemittel kommen für die genannten Zusatzpartikel demnach sowohl organisch- wie wäßrig ba-

sierende wie wasserhaltige Systeme in Frage. Im Sinne einer ökologischen wie ökonomischen Lösung muß jedoch klar den wässrigen Systemen der Vorzug gegeben werden. Insofern ist die Anwendung der Zusatzpartikel beispielsweise in Verbindung mit dem in der DE 100 24 256.1 beschriebenen Bindemitteln zu empfehlen aber keineswegs darauf beschränkt.

[0020] Sinnvolle Ausgestaltungen der Erfindung sind den verbleibenden Ansprüchen entnehmbar. Im übrigen sind unterschiedliche Ausgangsgemenge in den nachfolgenden Beispielen angegeben.

### Beispiele

### Beispiel 1

- 15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novolak, (Firma Bakelite)
- 1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel 45 g MoO2, alternativ 15 g MoO2 und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

### Beispiel 2

- 15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novolak, (Firma Bakelite)
- 1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel 45 g MoSi2, alternativ 15 g MoSi2 und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

#### Beispiel 3

- 15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novolak, (Firma Bakelite)
- 1.2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel 45 g MoB, alternativ 15 g MoB und 30 g Zinkpulver wird

### Beispiel 4

- 15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novo-
- 1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel 45 g MoB2, alternativ 15 g MoB2 und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

### Beispiel 5

- 15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novolak. (Firma Bakelite)
- 1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
- 45 g Mo2C, alternativ 15 g Mo2C und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

### Beispiel 6

- 15 g im Wasser/Lösenuttel-Gemisch verdünnbarer Novolak. (Firma Bakelite)
- 1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
- 45 g TiSi2, alternativ 15 g TiSi2 und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novolak, (Firma Bakelite)

1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel 45 g TB<sub>2</sub>, alternativ 15 g TB<sub>2</sub> und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

#### Beispiel 8

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novolak (Firma Bakelite)

1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel 45 g Fe<sub>2</sub>B, alternativ 15 g Fe<sub>2</sub>B und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

#### Beispiel 9

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novolak, (Firma Bakelite)

1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel 45 g FeB, alternativ 15 g FeB und 30 g Zinkpulver wird mit 25 Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

### Beispiel 10

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novo- 30 lak, (Firma Bakelite)

1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel

5 g TiO, alternativ 15 g TiO und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

[0021] Das jeweilige Ausgangsgemenge wurde mit einem Racklegerit auf Probebleche in vairienender Schichtlicke aufgetragen und thermisch gehärtet. Anschließend wurde der elektrische Widerstand durch Blech und Beschichtung bestimmt. Die Messung der elektrischen Leitfühigkeit und wurde mit Elektroden gemessen, deren Auflageflichen die Dimensionen der Elektroden aufwiesen, wie sie bei einer elektrischen Punischweißung eingesetzt werden.

[0022] Hierbei wurde festgestellt, daß mit den aus den erfindungsgemäßen Ausgangsgemengen hergestellten Beschichtungen die bei einer elektrischen Punktschweißung

gestellten Anforderungen erfüllt werden.

[0023] Je nach Leirfühigkeit, Größe und Dichte der verwendeten Zustapratikel und Art des Bindemittels, Viskositüt der Beschichtungslösung und dem Verhältnis Zusatzpas- 90 ktele zu Bindemittel anteil können verschiedene Schichtdükken bis zum Erreichen des Grenzwertes realisiert werden. Die bei einem bestimmten gefordetene Widerstandsmaximalwert erreichbaren Schichtdicken lagen im Bereich von 1 bis zu Weren über 20 µm.

[0024] Vergleichsmessungen an Beschichtungen gemäß dem Stand der Technik erreichten den Widerstandsmaximalwert oft schon bei geringeren Schichtdicken.

10025) Die verwendeten Zusatzpartikel sind sinnvollerweise dahingehend ausgewühlt, daß sie den vinschaftlichen 60 Aspekten und den Bedürfinsten des jeweiligen Anwendungsfalles genügen bzw. optimierte Eigenschaften, wie bspw. Partikelgröde, Konzentration, chemische Beständigkeit, elektrisches Leitvermögen, Dichte und/oder anderes, verliehen bekommen.

[0026] Ferner ist es zweckmäßig die verwendete Beschichtungslösung (Bindemittel und Formulierung) auf die zur Anwendung kommenden Zusatzpartikel und den An5

wendungsfall mit bestimmten Eigenschaften abzustimmen bzw. zu optimieren, so daß sie und die fertige Beschichtung bezüglich ihrer chemischen, physikalischen, ökonomischen und/oder ökologischen Eigenschaften möglichst vorteilhaft die jeweils gestellten Anforderung erfüllt.

[0027] Weiterhin wird günstigerweise die Viskosität der Beschichtungslösung, die Dichte und die Größe der Zusatzpartikel, die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Bindemittel und Zusatzpartikeln, das Verhällnis Zusatzpartikel zu Bindemittel, und die angestrebte Schichtdicke der fertigen Beschichtung im Hinblick auf den jeweiligen

Anwendungsfall vorteilhaft aufeinander abgestimmt. [0028] Für die Anwendung im Coil-Coating-Bereich wird eine möglichst hohe Eigenleitfähigkeit Partikelgröße und ts Korrosionsbeständigkeit auf den jeweiligen Trägermaterialien, bei möglichst niedriger Dichte und Konzentration der Zusatzpartikel angestrebt. Die Bindemittelformulierung ist vorteilhafterweise so ausgestaltet ist, daß die fertige, möglichst dünne, gleichmäßige und porenfreie Beschichtung eine maximale Haftung auch bei extremer Verformung und Beladung mit Zusatzpartikeln, bei guter Korrosionsbeständigkeit bzw. minimaler Durchläßigkeit auf den verschiedenen Trägermaterialien in verschiedenen Medien und Umweltbedingungen aufweist. Insbesondere gilt dies vor den Hintergrund einer stabilen Technologie und einer ausreichenden Berücksichtigung von Umweltschutzaspekten. [0029] In vorteilhafter Weise kann die Erfindung auch auf die Herstellung leitfähiger Kunststoffteile angewendet wer-

## Patentansprüche

 Ausgangsgemenge für eine spätere organische Beschichtung wie Lacke, Folien, Grundierungen oder dgl. insbesondere für ein Coli-Coding-Verfahren, bei dem das Ausgangsgemenge auf ein Substrat, bevorzugt ein Bandblech, aufgetragen und dieses dadurch vorbeschichtet wird, dadurch gekennzeichnet.

daß das Ausgangsgemenge als Zusatzpartikel Borcarbid und/oder Siliziumcarbid und/oder Verbindungen von Übergangselementen und/oder Lanthaniden aufweist

deren elektrische Leitfähigkeit bevorzugt im metallischen Bereich ( $\sigma > 10^2$  1/ $\Omega$ cm bis  $\sigma < 10^7$  1/ $\Omega$ cm) angeordnet ist und

daß die Zusatzpartikel bei der späteren Beschichtung zumindest in einer Raumrichtung eine durchgehende körperliche Verbindung aufweisen.

 Ausgangsgemenge nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangselement Eisen und/ oder Mangan und/oder Zirkon und/oder Titan und/oder Molybdän und/oder Vanadium und/oder Wolfram in bevorzugt niederen Oxidationsstufen ist.

3. Ausgangsgemenge nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lanthanid Cer ist.

 Ausgangsgemenge nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzpartikle Oxide und/oder Carbide und/oder Sliicide und/oder Boride und/oder Kombinationen und/oder Mischverbindungen daraus sind.

 Ausgangsgemenge nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsgemenge unedele Metalle in elementaren Zustand, bevorzugt Zink und/oder Aluminium aufweisen kann.